

541 753

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/063281 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 101/00, C08K 3/16, 3/34, 9/00, C09K 3/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000049
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 7 日 (07.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-005072 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 東野 克彦 (HIGASHINO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP); 野口 剛 (NOGUCHI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 N S ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CROSS-LINKED ELASTOMER COMPOSITION AND FORMED PRODUCT COMPOSED OF SUCH CROSS-LINKED ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 架橋性エラストマー組成物および該架橋性エラストマー組成物からなる成形品

(57) Abstract: A cross-linked elastomer composition having a remarkable plasma resistance is disclosed. Weight change of the cross-linked elastomer composition is small in any one of irradiation processes, namely high-concentration F radical irradiation, O<sub>2</sub> plasma irradiation and fluorine plasma irradiation, which are conducted during production of semiconductors. A formed product composed of such a cross-linked elastomer composition is also disclosed.

(57) 要約: 半導体の製造工程で行なわれる高濃度 F ラジカル照射、O<sub>2</sub> プラズマ照射、フッ素プラズマ照射のいずれに対しても重量変化が小さく、顕著なプラズマ耐性を有する架橋性エラストマー組成物および該架橋性エラストマー組成物からなる成形品を提供する。

WO 2004/063281 A1

## 明 細 書

### 架橋性エラストマー組成物および 該架橋性エラストマー組成物からなる成形品

#### 技術分野

本発明は、半導体の製造工程で行われる、 $\text{NF}_3$ プラズマ処理、 $\text{O}_2$ プラズマ処理、フッ素プラズマ処理すべてのプラズマ処理に対して重量変化が小さく、顕著なプラズマ耐性を有する架橋性エラストマー組成物および該架橋性エラストマー組成物からなる成形品、具体的には、シール材に関する。

#### 背景技術

半導体製造工程のエッチング、アッシングおよび化学蒸着（CVD）工程では、プラズマ装置が使用されている。プラズマ装置においては、種々の連結部分や可動部分に、封止のためにエラストマー性シール材が使用されている。これらのシール材には、シール性だけではなく、微細化や基板ウェハの大型化により、高密度（ $10^{12} \sim 10^{13} / \text{cm}^3$ ）という厳しいプラズマ処理条件に耐えられること、および極めて精密な加工が必要とされる半導体を汚染しないことが要求される。このような要求に対応できるシール材のエラストマー性材料として、架橋性のフッ素系エラストマーに、有機または無機フィラーが配合された材料が使用されている。

CVDによる薄膜形成プロセス後にCVD装置のチャンバ内をクリーニングするために、 $\text{NF}_3$ リモートプラズマを利用した高濃度Fラジカルによるクリーニングが実施されている。また、半導体製造工程のエッチング、アッシング工程においては、高密度の $\text{O}_2$ プラズマ、フッ素プラズマプロ

セスがある。したがって、シール材には、 $\text{NF}_3$ プラズマ処理、 $\text{O}_2$ プラズマ処理およびフッ素プラズマ処理すべてに耐性があることが要求されている。

しかし、従来から使用または提案されているフィラーである、カーボンブラック、シリカ（たとえば、特許第2783576号公報および特許第2858198号公報参照）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粉末、酸化チタン粉末、クレー、タルク、硫酸バリウムなどを配合させた材料では、 $\text{NF}_3$ プラズマ処理、 $\text{O}_2$ プラズマ処理およびフッ素プラズマ処理すべてにおいて、十分な耐性を持たせることができない。

そこで、 $\text{NF}_3$ プラズマ処理、 $\text{O}_2$ プラズマ処理およびフッ素プラズマ処理すべてに対して安定なフィラーとして、アルミナおよびイミド系フィラーを使用することが提案されている（たとえば、国際公開第00/64980号パンフレットおよび国際公開第01/32782号パンフレット参照）。アルミナは、 $\text{O}_2$ プラズマおよびフッ素プラズマに対しては、ともに耐性があるという利点がある。しかし、 $\text{NF}_3$ リモートプラズマの下では、アルミナがフッ素系エラストマーの劣化を促進するという欠点がある。これに対して、イミド系フィラーは、 $\text{NF}_3$ リモートプラズマの下では優れた耐性を示すが、 $\text{O}_2$ プラズマの下では耐性がないという欠点がある。

したがって、 $\text{NF}_3$ プラズマ処理、 $\text{O}_2$ プラズマ処理およびフッ素プラズマ処理すべてに対して耐性があるエラストマー組成物は、これまで知られていない。

#### 発明の開示

本発明は、半導体の製造工程で行われる $\text{NF}_3$ プラズマ処理、 $\text{O}_2$ プラズマ処理およびフッ素プラズマ処理すべてのプラズマ処理に対して重量変

化が小さく、顕著なプラズマ耐性を有する架橋性エラストマー組成物および該架橋性エラストマー組成物からなる成形品を提供することを目的とする。

本発明は、架橋性エラストマーおよびフッ化カーボンフィラーを含有する、半導体製造プロセスにおけるプラズマプロセス用架橋性エラストマー組成物に関する。

架橋性エラストマー組成物は、無機ケイ素化合物フィラーおよび／または主鎖に熱的および化学的に安定な芳香族環を有する合成高分子からなるフィラーを含有することができる。

主鎖に熱的および化学的に安定な芳香族環を有する合成高分子は、主鎖中にアミド結合またはイミド結合を有する合成高分子であることが好ましい。

無機ケイ素化合物フィラーの平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、主鎖に熱的および化学的に安定な芳香族環を有する合成高分子からなるフィラーの比表面積は $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

フッ化カーボンフィラーは、あらかじめ $300\sim 550^\circ\text{C}$ で加熱処理されたものであることが好ましい。

架橋性エラストマーは、パーフルオロエラストマーであることが好ましい。

さらに、本発明は、前記架橋性エラストマー組成物からなるプラズマプロセス用成形品およびシール材に関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の架橋性エラストマー組成物は、架橋性エラストマーおよびフッ化カーボンフィラーを含有する。

本発明で使用するフッ化カーボンフィラーは、ポリ（カーボンモノフルオライド）が主成分をなすものであり、炭素材料をフッ素ガスによりフッ素化したものが好ましい。

炭素材料としては、カーボンブラックが適している。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック（たとえば、旭カーボン（株）製の旭＃５５など）、チャンネルブラック（たとえば、コロンビアカーボン社製のレーベン７０００）、サーマルブラック（コロンビアカーボン社製のセバカーボMT-C1）、アセチレンブラック（電気化学工業（株）製のデンカブラック）などの市販のものを使用することができる。

本発明で使用するフッ化カーボンは、炭素材料を、好ましくは２００～６００℃において、より好ましくは３００～５００℃において、フッ素ガスと接触させることによって得ることができる。２００℃未満では、フッ素化反応の進行が遅い、フッ素化度が上がりにくい、熱安定性が充分ではない、といった問題が生じる。６００℃をこえると、熱分解が起こりやすく、得られるフッ化カーボンの収率が低くなる。また、ときとして、急激な熱分解反応が生じ、爆発に至ることがあるため、十分な注意が要求される。

反応に使用するフッ素ガスは、窒素、アルゴン、ヘリウム、四フッ化炭素などの不活性ガスで希釈されていてもよく、フッ化水素を含んでいてもよい。

フッ素化反応は、常圧で行なうことができるが、減圧下あるいは加圧下で行なっても、なんら差し支えない。フッ素化反応時間、フッ素ガス流量などの条件は、原料である炭素材料とフッ素との反応性および所望の炭素原子に対するフッ素原子の原子比（以下、F/Cという）に応じて適宜調節することができる。

本発明で使用するフッ化カーボンフィラーのF/Cは、０．１以上であ

ることが好ましく、0.1～1.2であることがより好ましい。F/Cが0.1未満の場合には、本発明の目的であるプラズマ耐性が発現しない。ただし、本発明においては、F/Cの異なるフッ化カーボンフィラーを混合して使用することができ、この場合には、F/Cが0.1未満のフッ化カーボンフィラーを、F/Cが0.1以上のフッ化カーボンフィラーに混合して使用することができる。

本発明において、フッ化カーボンフィラーのF/Cは、つぎのようにして測定される。

フッ化カーボン粒子を、助燃剤 $\text{Na}_2\text{O}_2$ およびポリエチレンフィルムとともに、酸素を充填したフラスコ内で燃焼し、発生したフッ化水素を水に吸収させる。フッ化物イオンメータ（オリオン社製：イオンアナライザ901）により発生したフッ化水素の量を測定する。この値から、フッ化カーボン粒子の残部はすべて炭素であるとして、フッ素原子数と炭素原子数との比F/Cを算出する。この値を、フッ化カーボンフィラーのF/Cとする。

本発明で使用するフッ化カーボンフィラーの数平均粒子径は、好ましくは0.01～50 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.01～20 $\mu\text{m}$ である。数平均粒子径が0.01 $\mu\text{m}$ より小さい場合には、2次凝集する傾向が強くなるため、使用時に架橋性エラストマー組成物に均一に分散させることが困難となる傾向があり、数平均粒子径が50 $\mu\text{m}$ より大きい場合には、分散性がわるくなる傾向がある。

本発明で使用されるフッ化カーボンフィラーとしては、ポリ（カーボンモノフルオリド）、ポリ（ジカーボンモノフルオリド）などがあげられる。

本発明においては、フッ化カーボンフィラーを、あらかじめ、好ましくは300～550℃において、より好ましくは350～500℃において加熱処理したのち、使用することが好ましい。加熱処理しない場合または

300℃未満で加熱処理した場合には、フッ化カーボン中に含有される不純物ガスが除去されないため、不純物ガスが、フッ化カーボンのプラズマに対する耐性を劣化させる傾向があり、550℃をこえる温度で加熱処理した場合には、熱分解反応を起こしてしまう。

本発明の架橋性エラストマー組成物には、フィラーとして、フッ化カーボンフィラーに加えて、さらに無機金属化合物フィラーおよび／または有機高分子化合物フィラーを含有させることができる。

無機金属化合物フィラーとしては、シリカやガラスなどの酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウムなどの金属硫酸塩；炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩；炭化ケイ素などの金属炭化物；窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの金属窒化物があげられる。この中でも、とくに、 $\text{NF}_3$ リモートプラズマに対する耐性を大きく劣化させることがないという点で、無機ケイ素化合物フィラーである、ケイ素の酸化物、炭化物、窒化物が好ましい。

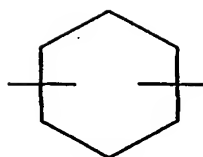
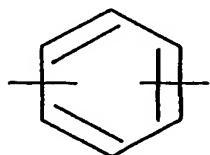
プラズマ処理における異物（パーティクル）の発生を抑制するという観点から、無機ケイ素化合物フィラーの平均粒子径は、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.005\sim 0.1\mu\text{m}$ である。

有機高分子化合物フィラーとしては、高温熱処理装置のシール材といった使用環境における高温での使用に際しても、十分な耐久性が確保できるという理由から、200℃以上、さらには220℃以上の耐熱性（結晶融解温度、ガラス転移温度または5%重量減少温度）を有する有機高分子化合物を使用することが好ましい。

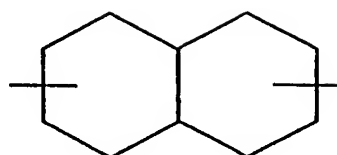
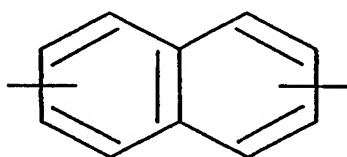
200℃以上の耐熱性を有する有機高分子化合物フィラーとしては、たとえば、構造単位-X-で示される構造を少なくとも1つ含む繰返し単位を有する樹脂、または構造単位-X-を少なくとも1つ含む繰返し単位と構造単位-Y-を少なくとも1つ含む繰返し単位をそれぞれ少なくとも1

つ有する樹脂があげられる。

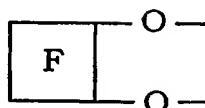
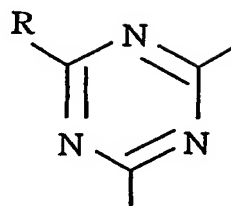
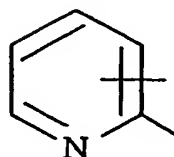
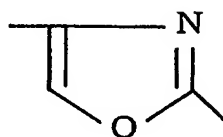
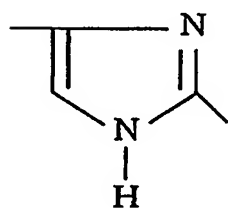
構造単位Xとしては、



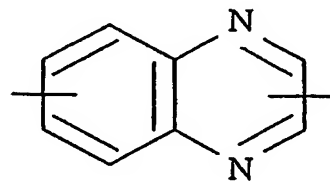
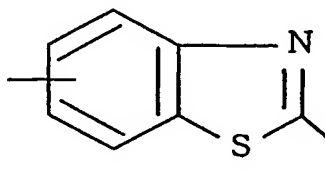
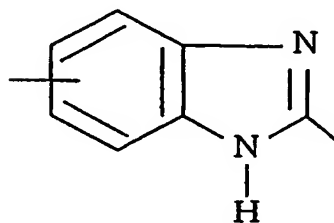
などの炭素単環；



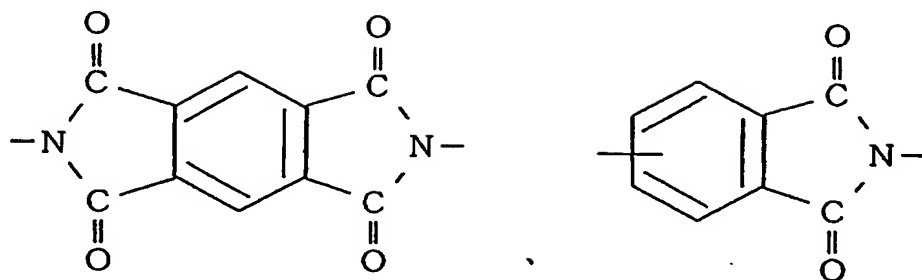
などの炭素縮合環；



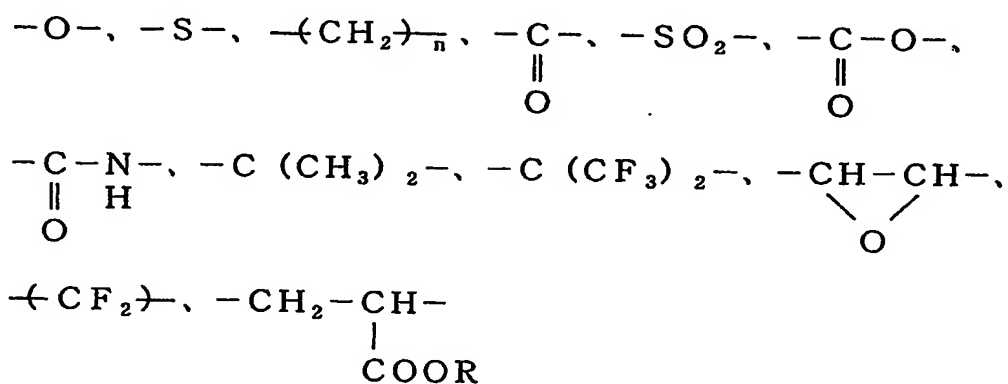
などの複素単環；





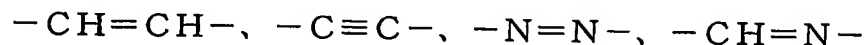


などの複素縮合環などがあげられ、構造単位Yとしては、



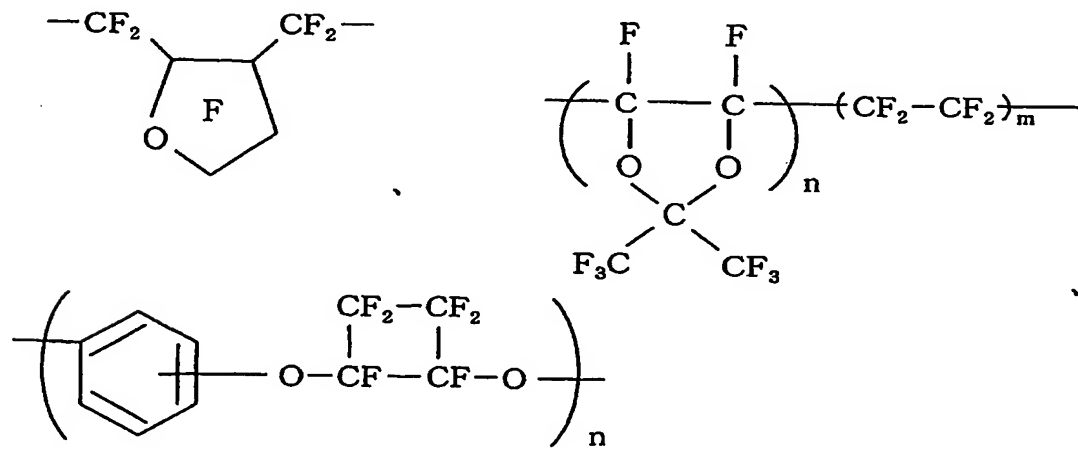
(Rはアルキル基)

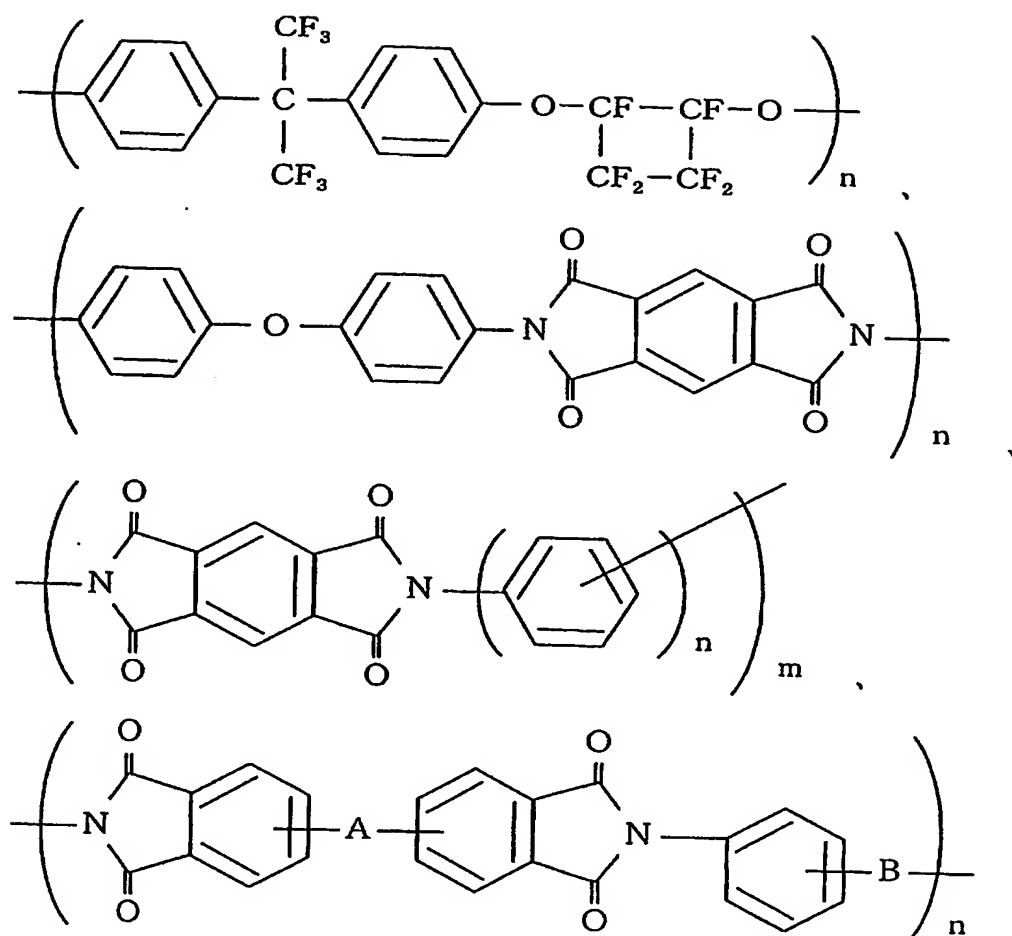
などの非共役官能基；



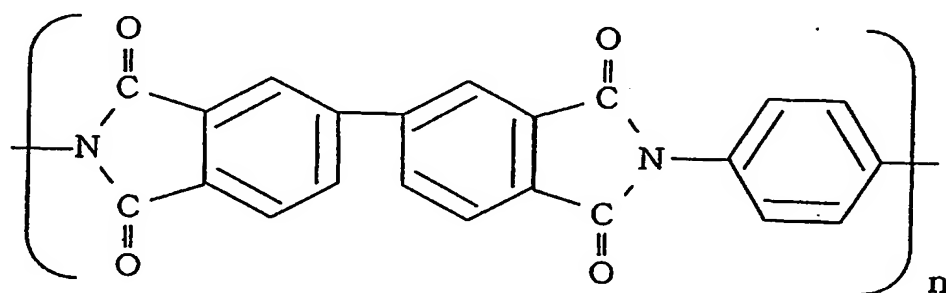
などの共役官能基などがあげられる。

具体的には、つぎの繰返し単位を有する樹脂が好ましい。





(式中、Aは単結合、 $-\text{O}-$ または $-\text{C}(=\text{O})-$ ；Bは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2-$ または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ であり、m、nは、1以上の整数である)などがあげられる。また、これらの中でも、耐プラズマ性に優れていることより、



が好ましい。

かかるフィラーとして、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどのイミド構造を有するイミド系フィラー；ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオキシベンゾエートなどのエンジニアリングプラスチック製の有機物フィラーなどがあげられる。

これらの中では、耐熱性、低含有金属性、低アウトガス性の点からイミド結合を有するイミド系フィラーが好ましい。

そのほか、有機高分子化合物フィラーとして、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（ETFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）などのフッ素樹脂を使用することもできる。

本発明においては、有機高分子化合物フィラーの中では、各種プラズマに対する耐性に優れているという点で、主鎖に熱的および化学的に安定な芳香族環を有する合成高分子からなるフィラーを使用することが好ましい。

有機高分子化合物フィラーの比表面積は、好ましくは、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、補強性に乏しく、まったく充填材を使用しない場合よりも破断時の強伸度が低下する傾向がある。

有機高分子化合物フィラーの形状は、とくに限定されず、球状だけでなく、リン片状のものも使用することができる。球状のものであれば、異方性の少ない成形品が得られ、リン片状のものであれば、特定方向に補強性のある成形品が得られる。

有機高分子化合物フィラーの粒子径は、好ましくは、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。粒子径が $4\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、補強性に乏しく、全く充填材を使用しない場合よりも破断時の強伸度が低下する傾向がある。フィラーがリン片状のものである場合には、直径は、好ましくは $0.05\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。厚さは、好ましくは $0.05\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.05\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。

現在のところ、市販されている有機高分子化合物フィラーの粒子径は粗いものであって、比表面積はかなり小さい。本発明で使用するためには、フィラーを粉砕するなどして、比表面積を大きくする必要がある。粉砕する方法としては、たとえばジェットミル（乾式粉砕）、水や有機溶剤などの分散媒体を加えてスラリー化したのち、ビーズミルや液体に圧力を加え、ノズルより噴射し対向衝突させるタイプ（湿式粉砕）の粉砕があげられる。比表面積の大きなフィラーを得るためには、湿式粉砕および乾式粉砕（ジェットミル）を組み合わせる粉砕することが好ましい。

本発明の架橋性エラストマー組成物には、無機金属化合物フィラーまたは有機高分子化合物フィラーを、それぞれ単独で含有させてもよいし、また、併せて含有させることもできる。

本発明で使用する架橋性エラストマーとしては、フッ素系エラストマー、シリコン系エラストマーなどがあげられる。

本発明に好適に使用され得るフッ素系エラストマーとしては、従来からシール材用、とくに半導体製造装置のシール材用に用いられているものであればとくに制限はない。フッ素系エラストマーとしては、フッ素ゴム（a）、熱可塑性フッ素ゴム（b）およびこれらのフッ素ゴムからなるゴム組成物などがあげられる。

フッ素ゴム（a）としては、非パーフルオロフッ素ゴム（a-1）およ

びパーフルオロフッ素ゴム (a-2) があげられる。

熱可塑性フッ素ゴム (b) としては、

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなるものであり、

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントのそれぞれの構成単位の 90 モル%以上がパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1)、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル%以上がパーハロオレフィンであり、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として 90 モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-2)、および

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として 90 モル%未満のパーハロオレフィンを含み、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル%以上がパーハロオレフィンであるかまたは構成単位として 90 モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) があげられる。

非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) としては、ビニリデンフルオライド (VdF) 系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン (TFE) / プロピレン系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン (TFE) / プロピレン / ビニリデンフルオライド (VdF) 系フッ素ゴム、エチレン / ヘキサフルオロエチレン (HFP) 系フッ素ゴム、エチレン / ヘキサフルオロプロピレン (HFP) / ビニリデンフルオライド (VdF) 系フッ素ゴム、エチレン / ヘキサフルオロプロピレン (HFP) / テトラフルオロエチレン (TFE) 系フッ素ゴム、フルオロシリコーン系フッ素ゴム、またはフルオロホスファゼン系フッ素ゴムなどがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組合わせて用いることができ

る。

ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムとは、ビニリデンフルオライド 45～85 モル%と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも 1 種の他の単量体 55～15 モル%とからなる含フッ素エラストマー性共重合体をいう。好ましくは、ビニリデンフルオライド 50～80 モル%と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも 1 種の他の単量体 50～20 モル%とからなる含フッ素エラストマー性共重合体をいう。

ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも 1 種の他の単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE)、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体があげられる。これらをそれぞれ単独で、または、任意に組み合わせて用いることができる。これらのなかでも、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) が好ましい。

具体的なゴムとしては、VdF-HFP系ゴム、VdF-HFP-TFE系ゴム、VdF-CTFE系ゴム、VdF-CTFE-TFE系ゴムなどがあげられる。

テトラフルオロエチレン/プロピレン系フッ素ゴムとは、テトラフルオロエチレン 45～70 モル%、プロピレン 55～30 モル%および架橋部位を与える単量体 0～5 モル%からなる含フッ素弾性状共重合体をいう。

架橋部位を与える単量体としては、たとえば特公平 5-63482 号公報、特開平 7-316234 号公報に記載されているようなパーフルオロ

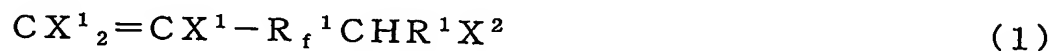
(6, 6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン) やパーフルオロ (5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン) などのヨウ素含有単量体、特開平4-505341号公報に記載されている臭素含有単量体、特表平4-505345号公報、特表平5-500070号公報に記載されているようなニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられる。

これらの非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) は、常法により製造することができる。

パーフルオロフッ素ゴム (a-2) としては、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) ／架橋部位を与える単量体からなる含フッ素弾性単量体があげられる。その組成は、好ましくは、45～90／10～50／0～5 (モル%) であり、より好ましくは、45～80／20～50／0～5 (モル%) であり、さらに好ましくは、53～70／30～45／0～2 (モル%) である。これらの組成の範囲を外れると、ゴム弾性体としての性質が失われ、樹脂に近い性質となる傾向がある。

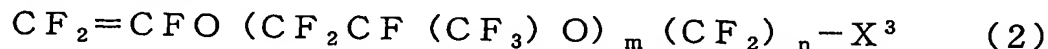
この場合のパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) としては、たとえばパーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

架橋部位を与える単量体としては、たとえばビニリデンフルオリド、一般式 (1) :



(式中、 $X^1$ は、H、Fまたは $CH_3$ 、 $R^1_f$ は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、 $R^1$ は、Hまたは $CH_3$ 、 $X^2$ は、ヨウ

素または臭素)で表されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式(2):



(式中、mは、0～5の整数、nは、1～3の整数、 $\text{X}^3$ は、ニトリル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、臭素基)で表される単量体などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。また、これらの中でも、一般式(1)の $\text{X}^2$ は、ヨウ素であることが好ましく、一般式(2)の $\text{X}^3$ は、ニトリル基であることが好ましい。

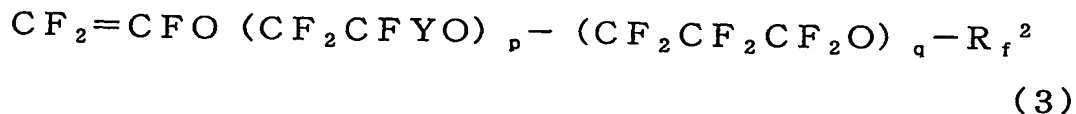
このヨウ素、ニトリル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、臭素基が、架橋点として機能することができる。

パーフルオロフッ素ゴム(a-2)は、常法により製造することができる。

かかるパーフルオロフッ素ゴム(a-2)の具体例としては、国際公開第97/24381号パンフレット、特公昭61-57324号公報、特公平4-81608号公報、特公平5-13961号公報などに記載されているフッ素ゴムなどがあげられる。

つぎに、熱可塑性フッ素ゴム(b)である、含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)について説明する。

まず、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、重合体に柔軟性を付与し、ガラス転移点が25℃以下、好ましくは0℃以下である。その構成単位の90モル%以上を構成するパーハロオレフィンとしては、たとえば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(3):





(式中、Yは、Fまたは $\text{CF}_3$ 、 $\text{R}_f^2$ は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、pは、0～5の整数、qは、0～5の整数)で表されるパーフルオロビニルエーテルなどがあげられる。

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位としては、たとえばビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体などであればよい。

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)／架橋部位を与える単量体からなる弾性ポリマー鎖があげられる。その組成は、好ましくは、50～85／50～15／0～5(モル%)である。

架橋部位を与える単量体としては、たとえば、ビニリデンフルオライド、一般式(1)で表されるヨウ素または臭素含有単量体、または、一般式(2)の $\text{X}^3$ が、ニトリル基であるニトリル基含有単量体などがあげられる。

このヨウ素、臭素およびニトリル基が架橋点として機能することができる。

つぎに、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上を構成するパーハロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(4)：



(式中、rは、1～10の整数、 $\text{X}^4$ は、FまたはCl)で表される化合

物、パーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィンなどがあげられる。

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位としては、前記エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位と同様のものがあげられる。

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン 85～100モル%、および一般式(5)：

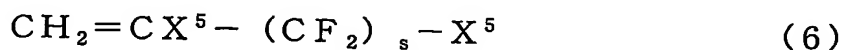


(式中、 $\text{R}_f^3$ は、 $\text{R}_f^4$ または $-\text{OR}_f^4$ であり、 $\text{R}_f^4$ は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)で表される化合物0～15モル%からなる非エラストマー性ポリマー鎖があげられる。

つぎに、含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-2)について説明する。

この場合のエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、前記含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)について説明したものと同一でよい。

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位としては、ビニリデンフルオライド、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、一般式(6)：



(式中、 $\text{X}^5$ は、HまたはF、sは、1～10の整数)で表される化合物、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ などの部分フッ素化オレフィンなどがあげられる。

また、これらの単量体と共重合可能なエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル、カルボン酸ビニルエステル、アクリル酸などの単量体も共重合成分として用いることができる。

つぎに、含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) について説明する。

含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) におけるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントはガラス転移点が 25℃以下、好ましくは 0℃以下のポリマー鎖である。

また、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、構成単位として 90 モル%未満のパーハロオレフィンを含む。この場合のパーハロオレフィン以外の構成単位としては、前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) のパーハロオレフィン以外の構成単位と同じものがあげられる。

含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、前述した含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) または (b-2) における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと同じでよい。とくに (b-2) における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと同じでよい。

また、含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント 40～95 重量%および非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント 5～60 重量%からなることが好ましい。

熱可塑性フッ素ゴム (b) は、1 分子中にエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントがブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素多元セグメント化ポリマーであることが重要である。

また、得られる熱可塑性フッ素ゴム (b) の耐熱性という点から、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの結晶融点は、150℃以上であることが好ましく、200～360℃であることがより好ましい。

そこで、熱可塑性フッ素ゴム (b) の製造方法としては、エラストマー性セグメントと非エラストマー性セグメントとをブロックやグラフトなど

の形態でつなぎ、含フッ素多元セグメント化ポリマーとするべく、公知の種々の方法が採用できるが、なかでも特公昭58-4728号公報などに示されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法や、特開昭62-34324号公報に示されたグラフト型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法などが好ましく採用できる。

とりわけ、セグメント化率（ブロック化率）も高く、均質で規則的なセグメント化ポリマーが得られることから、特公昭58-4728号公報、高分子論文集（Vol. 49、No. 10、1992）記載のいわゆるヨウ素移動重合法で合成されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーが好ましい。

一方、エラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体との単なる混合物を用いたものは、混合するそれぞれの重合体の種類、混合性、相溶性などによって異なるが、一般的に機械的特性（とくに高温時）が不十分となったり、耐摩耗性が低下したり、柔軟性が低下したり、耐久性が低下したりする。

これに対し、エラストマー性セグメントと非エラストマー性セグメントをブロックやグラフトなどで結合させ、多元セグメント化ポリマーとすることによって、上記のエラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体とを単に混合したものなどに比べて、耐熱性、機械的特性（とくに高温時）などが向上する。

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、フッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法で製造できる。たとえば、実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、前記パーハロオレフィンと、要すれば硬化部位を与える単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下、乳化重合を行なう方法があげられる。使用するジヨウ素化合物の代表例としては、たとえば、1, 3-ジ

ヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカンおよび1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタンがあげられる。これらの化合物は、単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。なかでも、1, 4-ジヨードパーフルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の添加量は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント全重量に対して、0.01~1重量%であることが好ましい。

本発明におけるエラストマー性セグメントの製造で使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機および無機の過酸化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）があげられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

乳化重合に使用される乳化剤としては、広範囲なものが使用可能であるが、重合中におこる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖または、フルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳化剤の使用量は、添加された水の約0.05~2重量%が好ましく、とくに0.2~1.5重量%が好ましい。

本発明で使用するモノマー混合ガスは、カルブ（G. H. Kalb）ら、アドヴァンシーズ・イン・ケミストリー・シリーズ（Advances in Chemistry Series.），129, 13（197

3)に記載されるように、爆発性を有するので、重合装置には着火源となるスパークなどが発生しないように工夫する必要がある。また、その意味からは、重合圧力はできる限り低く抑えることが好ましい。

重合圧力は、広い範囲で変化させることができる。一般には、0.5～5 MPaの範囲である。重合圧力は、高い程重合速度が大きくなるため、生産性の向上の観点から、0.8 MPa以上であることが好ましい。

こうして得られるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの数平均分子量は、得られる含フッ素多元セグメント化ポリマー全体へ柔軟性の付与、弾性の付与、機械的物性の付与の点から、5,000～750,000であることが好ましく、20,000～400,000であることがより好ましい。

このようにして得られるエラストマー性セグメントの末端部分はパーハロ型となっており、非エラストマー性セグメントのブロック共重合の開始点となるヨウ素原子を有している。

ついで、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントのエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントへのブロック共重合は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの乳化重合に引き続き、単量体を非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント用に変えることにより行なうことができる。

得られる非エラストマー性セグメントの数平均分子量は、1,000～1,200,000が好ましく、より好ましくは3,000～600,000である。

こうして得られる熱可塑性フッ素ゴム (b) は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの両側に非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが結合したポリマー分子、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの片側に非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが結合

したポリマー分子を主体とするものであり、非エラストマー性セグメントが結合していないエラストマー性セグメントのみのポリマー分子は、含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントとポリマー分子との合計量に対し20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

本発明においては、前述のようなフッ素ゴム(a)と熱可塑性フッ素ゴム(b)とからなる組成物を用いることもできる。

非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)と含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)とからなる第1のフッ素ゴム組成物としては、前記のようにして得られる非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)と含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)とを、ディスパージョン状態での混合またはオープンロールなどによるドライブレンドにて任意の割合で混合して得ることができる。

また、成形時の離型性などの改良を目的として、内添型離型剤などの添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。また、後述する架橋方法の種類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)と含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-2)とからなる第2のフッ素ゴム組成物、パーフルオロフッ素ゴム(a-2)と含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-3)とからなる第3のフッ素ゴム組成物、パーフルオロフッ素ゴム(a-2)と含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-2)とからなる第4のフッ素ゴム組成物、およびパーフルオロフッ素ゴム(a-2)と含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)とからなる第5のフッ素ゴム組成物は、第1のフッ素ゴム組成物と同様にして得られる。

この場合、前述した添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができ、後述する架橋方法の種類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

パーフルオロフッ素ゴム (a-2) と前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) は、ともに放射線架橋の効率に劣り実質的に放射線架橋できないため、第5のフッ素ゴム組成物を架橋させる場合は、少なくとも一方のゴムにパーオキサイド架橋などが可能となるような架橋部位を導入し、架橋しなければならない。

架橋部位を導入したフッ素ゴムとして、ポリマーの末端にヨウ素または臭素が導入されたフッ素ゴムが好適である。このフッ素ゴムは、重合によって製造する際に、一般式 (7) :



(式中、xおよびyはそれぞれ0~2の整数であり、かつ $1 \leq x + y \leq 2$ を満たすものであり、 $R^2$ は炭素数1~16の飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数1~3の炭化水素基である) で表される化合物を存在させることによって得られる。このようにして導入されるヨウ素または臭素が架橋点として機能する。

式 (7) で表される化合物としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパン、 $CF_2Br_2$ 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFCIBr_2$ 、 $BrCF_2CFCIBr$ 、 $CFBrCICFCIBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨ-



ドパーフルオロブテン-1、2-ブromo-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンのモノヨードモノブromo置換体、ジヨードモノブromo置換体、ならびに(2-ヨードエチル)および(2-ブromoエチル)置換体などがあげられる。

また、その他、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ などをの化合物を用いてもよい。

これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性などの点から、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、ジヨードメタンなどを用いるのが好ましい。

式(7)で表される化合物の添加量としては、得られるフッ素ゴムの全重量の0.0001~5重量%であればよく、さらに、0.01~1重量%であるのが好ましい。

架橋部位を導入する他の方法としては、架橋部位を与える単量体を少量、共重合する方法がある。架橋部位を与える単量体としては、前記同様のものをあげることができる。

シリコン系エラストマーとしては、たとえば、シリコンゴム、フルオロシリコンゴムなどがあげられる。

本発明においては、架橋性エラストマーとして、耐熱性の点からパーフルオロエラストマーを使用することが好ましい。このようなパーフルオロエラストマーとして、特に、パーフルオロフッ素ゴム(a-2)が好ましい。

本発明の架橋性エラストマー組成物において、フッ化カーボンフィラーの配合量は、架橋性エラストマー100重量部に対して、好ましくは1~50重量部、より好ましくは1~20重量部である。フッ化カーボンフィラーの配合量が、架橋性エラストマー100重量部に対して1重量部未満であると、ほとんど充填材としての効果が期待できず、50重量部を超え

ると、非常に高硬度となり、本発明の架橋性エラストマー組成物をシール材として使用する際に好ましくない。

本発明の架橋性エラストマー組成物に、さらに無機金属化合物フィラーおよび／または有機高分子化合物フィラーを配合させる場合、無機金属化合物フィラーおよび／または有機高分子化合物フィラーの配合量は、架橋性エラストマー100重量部に対して、好ましくは1～30重量部、より好ましくは1～15重量部であり、さらに好ましくは5～15重量部である。フィラーの配合量がこの範囲内にあることで、高濃度Fラジカル照射、O<sub>2</sub>プラズマ照射、Fプラズマ照射のいずれにおいても、従来に比べて重量変化が小さい成形品を得ることができ、しかも、より充分な機械的強度を備える該成形品を得ることができる。

本発明の架橋性エラストマー組成物には、必要に応じて、架橋剤を配合させることができる。

本発明の架橋性エラストマー組成物に配合する架橋剤は、架橋性エラストマーの架橋性基（キュアサイト）の種類によって適宜選定すればよい。

架橋反応は、たとえばパーオキサイド架橋系、ポリオール架橋系、ポリアミン架橋系、トリアジン架橋系、オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系、放射線架橋系などにより行なうことができる。

パーオキサイド架橋において用いる架橋剤は、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生し得る有機過酸化物であればよく、具体的には、たとえば1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-*p*-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ

(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどをあげることができる。なかでも、好ましいものは、ジアルキルタイプのものである。さらに、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンがとくに好ましい。一般に活性-O-O-の量、分解温度などを考慮して有機過酸化物の種類および使用量が選択される。

また、この場合に用いることのできる架橋助剤としては、パーオキシラジカルおよびポリマーラジカルに対して反応活性を有する化合物であればよく、たとえば、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-$ などの官能基を有する多官能性化合物があげられる。具体的には、たとえば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-*n*-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミド、フッ素化トリアリルイソシアヌレート(1, 3, 5-トリス(2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル)-1, 3, 5-トリアジン2, 4, 6-トリオン)、トリス(ジアリルアミン)-S-トリアジン、亜リン酸トリアリル、N, N'-ジアリルアクリルアミド、1, 6-ジビニルデカフルオロヘキサンなどがあげられる。

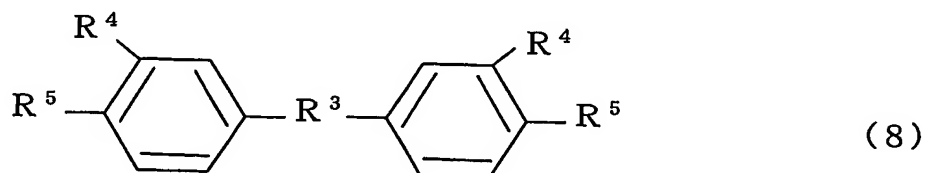
ポリオール架橋に用いる架橋剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAFなどの多価アルコール化合物があげられる。

ポリアミン架橋に用いる架橋剤としては、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサンジアミン、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンカルバメートなどの多価アミ

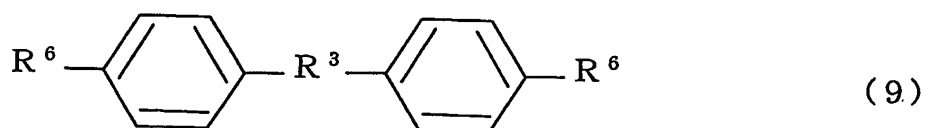
ン化合物があげられる。

トリアジン架橋に用いる架橋剤としては、テトラフェニルスズ、トリフェニルスズなどの有機スズ化合物があげられる。

オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば一般式(8)：

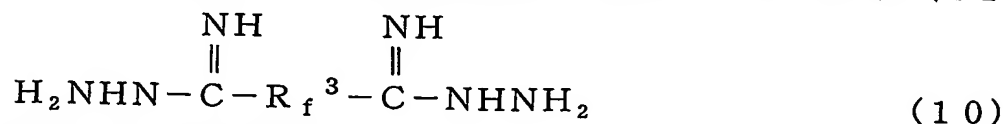


(式中、 $\text{R}^3$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は一方が $-\text{NH}_2$ であり他方が $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ または $-\text{SH}$ 、好ましくは $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ のいずれも $-\text{NH}_2$ である)で示されるビスジアミノフェニル系架橋剤、ビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤、一般式(9)：



(式中、 $\text{R}^3$ は前記と同じ、 $\text{R}^6$ は $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NHNH}_3 \end{array}$   
または $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ )

で示されるビスアミドラゾン系架橋剤、一般式(10)または(11)：

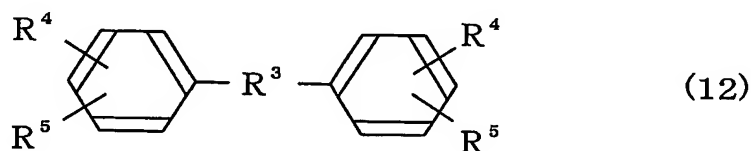


(式中、 $\text{R}_f^3$ は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基)、



(式中、 $n$ は1～10の整数)で示されるビスアミドキシム系架橋剤などがあげられる。これらのビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤またはビスジアミノフェニル系架橋剤などは、従来ニトリル基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、カルボキシル基およびアルコキシカルボニル基とも反応し、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を形成し、架橋物を与える。

とくに好ましい架橋剤としては、複数個の3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル基、3-アミノ-4-メルカプトフェニル基または一般式(12)：



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は前記と同じ)で示される3,4-ジアミノフェニル基を有する化合物があげられ、具体的には、たとえば2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(一般名:ビス(アミノフェノール)AF)、2,2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、テトラアミノベンゼン、ビス-3,4-ジアミノフェニルメタン、ビス-3,4-ジアミノフェニルエーテル、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどである。

前記架橋系において、架橋剤の配合量は、架橋性エラストマー100重量部に対し、通常0.05～10重量部、好ましくは1～5重量部である。0.05重量部より少ないと、架橋性エラストマーが充分架橋されない傾向があり、10重量部を超えると、架橋物の物性を悪化させる傾向がある。

半導体関連製造装置などの非汚染性を強く求められる用途のばあい、架橋剤などを添加せずに、高エネルギー線架橋をすることが好ましい。

放射線架橋による場合、放射線架橋用配合剤として、たとえば前記パーオキサイド架橋において用いる架橋助剤と同じ化合物などを配合してもよい。配合する場合は、ポリマー100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、とくに0.3～5重量部が好ましい。

また、放射線架橋の場合は、架橋性エラストマーおよびフッ化カーボンフィラーを含有する架橋性エラストマー組成物を所望する形状に成形したのちに、成形品に浸透するのに十分な高エネルギーを有する電離性放射線、たとえばX線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線、陽子線、重陽子線、紫外線などを照射する。この場合の照射雰囲気は、空気、チッ素、アルゴン、ヘリウムの存在下でも真空下でもよいが、成形品表面の酸化劣化防止という点から、不活性ガスであるチッ素、アルゴン、ヘリウムの存在下であるのが好ましく、さらに、真空下であるのがとくに好ましい。

なお、電離性放射線装置としては、従来から用いられているものを使用することができる。

本発明の架橋性エラストマー組成物を、コーティング用の材料として使用する場合は、さらに多官能性共架橋剤などの架橋助剤を用いることができる。使用する多官能性共架橋剤としては、たとえば、前記パーオキサイド架橋において用いる架橋助剤と同じ化合物があげられる。

架橋助剤の配合量は、架橋性エラストマー100重量部に対し、通常0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。架橋助剤の含有量が0.1重量部より少ないと、架橋性エラストマーが充分架橋されない傾向があり、10重量部を超えると架橋物の伸びが低下する傾向がある。

本発明において、とくに高純度かつ非汚染性が要求されない分野では、必要に応じて架橋性エラストマー組成物に配合される通常の添加物、たとえば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができ、前記のものとは異なる常用の架橋剤や架橋助剤を1種またはそれ以上配合して

もよい。

本発明の架橋性エラストマー組成物は、架橋性エラストマーおよびフッ化カーボンフィラー、さらに、必要に応じて、無機金属化合物フィラーおよび／または有機高分子化合物フィラー、架橋剤などの上記の各成分を、通常のエラストマー用加工機械、たとえば、オープンロール、バンパリーミキサー、ニーダーなどを用いて混合することにより調製することができる。このほか、密閉式混合機を用いる方法やエマルジョン混合から共凝析する方法によっても調製することができる。

本発明の架橋性エラストマー組成物は、各種成形品の成形材料として、または各種エラストマー性成形物のコーティング用材料として有用である。本発明の架橋性エラストマー組成物は、とくに、半導体製造プロセスにおけるプラズマプロセス用成形品に使用される。

本発明の架橋性エラストマー組成物を使用して予備成形体を得る方法は通常の方法でよく、金型にて加熱圧縮する方法、加熱された金型に圧入する方法、押出機で押出す方法など公知の方法で行なうことができる。ホースや電線などの押出製品の場合は、押出後も形を保持することが可能なので、架橋剤を使用せずに押出した予備成形体をそのまま用いることができる。また、架橋剤を使用してスチームなどによる加熱架橋を施した予備成形体を用いることも可能である。さらに、Ｏーリングなどの型物製品であって、未架橋状態では離型後に形を保持することが困難な場合には、架橋剤を使用して、あらかじめ架橋した予備成形体を用いることにより、実施可能となる。

また、パーオキサイド架橋を行なう場合には、通常架橋性エラストマーの架橋条件下で行なうことができる。たとえば、金型に入れ、加圧下において120～200℃で1～60分間保持することによってプレス架橋を行ない、続いて120～250℃の炉中で0～48時間保持すること

によってオープン架橋を行なうと、架橋物を得ることができる。

ビスアミノフェノールなどの架橋剤を用いてオキサゾール架橋を行なう場合にも、通常の架橋性エラストマーの架橋条件下で行なうことができる。たとえば、金型に入れ、加圧下において120～250℃で1～60分間保持することによって、プレス架橋を行ない、続いて120～320℃の炉中で0～48時間保持することによってオープン架橋を行なうと、架橋物を得ることができる。また、公知の架橋性エラストマーの架橋方法、たとえば、ポリアミン架橋やポリオール架橋、パーオキサイド架橋の配合にビス（アミノフェノール）AFなどを添加して併用架橋することもできる。

また、カルボキシル基をビスジアミノフェニル系架橋剤で架橋するイミダゾール架橋は、カルボキシル基を末端以外に有するカルボキシル含有ポリマーに最適であり、比較的低い架橋温度（たとえば150～230℃、好ましくは170～200℃）で良好な物性をもつ架橋物を与える。

半導体関連製造装置などの非汚染性を強く求められる用途のばあい、架橋剤などを添加せずに高エネルギー線架橋をするのが好ましい。架橋源としては、X線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線、陽子線、重陽子線、紫外線などが用いられる。この場合の照射量は、0.1～50Mradであればよい。また、照射温度は、20～100℃であればよい。照射雰囲気は、空気、チッ素、アルゴン、ヘリウムが存在下でも真空下でもよいが、成形品表面の酸化劣化防止という点から、不活性ガスであるチッ素、アルゴン、ヘリウムが存在下であるのが好ましく、さらに、真空下であるのがとくに好ましい。

本発明の架橋性エラストマー組成物および成形用材料を架橋成形して、本発明の成形品を得ることができる。さらに、本発明の架橋性エラストマー組成物を使用したコーティング用材料でエラストマー性成形物を被覆し架橋して、被覆成形品を得ることもできる。



被覆されるエラストマー性成形物としては、各種のエラストマー性の材料で作製された物品を使用することができるが、とくに耐熱性の点からフッ素系エラストマーやシリコン系エラストマーなどを使用することが好ましい。

本発明の成形品および被覆成形品は、以下の表 1、表 2 および表 3 に示す分野の各種成形品として有用である。

表 1

| 業界  | 分野    | 最終製品        | 最終製品         | 部品                        |
|-----|-------|-------------|--------------|---------------------------|
| 電気  | 半導体関連 | 半導体製造装置     | CVD装置        | O(角)リング、パッキン、シール材、チューブ、   |
|     |       | 液晶パネル製造装置   | ドライエッチング装置   | ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、   |
|     |       | プラズマパネル製造装置 | ウェットエッチング装置  | ダイアフラム、ホース                |
|     |       |             | 酸化拡散装置       |                           |
| 輸送機 | 自動車   |             | スバタリング装置     |                           |
|     |       |             | アッシング装置      |                           |
|     |       |             | 洗浄装置         |                           |
|     |       |             | イオン注入装置      |                           |
| 化学  | 航空機   | 自動車         | エンジン並びに周辺装置  | ガスケット、シャフトシール、バルブシステムシール、 |
|     |       |             | A T装置        | シール材、ホース                  |
|     |       |             | 燃料系統並びに周辺装置  | ホース、シール材                  |
|     |       |             | 燃料系統         | O(角)リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、  |
| 機械  | 化学用品  | 航空機         |              | ホース、シール材、ダイアフラム           |
|     |       | ロケット        |              | ダイアフラム、O(角)リング、バルブ、チューブ、  |
|     |       | 船舶          |              | パッキン、ホース、シール材             |
|     |       | プラント        |              | 同上                        |
| 食品  | 薬品    |             | 燃料系統         | 同上                        |
|     |       |             | 燃料系統         | 同上                        |
|     |       |             | 医薬、農薬、塗料、樹脂、 | ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、   |
|     |       |             | 等化学品製造工程     | ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材  |
| 金属  | 写真    |             | (石油)         |                           |
|     |       |             | 薬栓           | 薬栓                        |
|     |       |             | フィルム現像機      | ロール                       |
|     |       |             | X線フィルム現像機    | ロール                       |
| 食品  | 印刷    |             | 印刷ロール        | ロール                       |
|     |       |             | 塗装ロール        | ロール                       |
|     |       |             | 塗装設備         | チューブ                      |
|     |       |             | 分析・理化学機器     |                           |
| 金属  | 鉄鋼    |             | 食品製造工程       | ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、   |
|     |       |             | 鉄板加工設備       | ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材  |
|     |       |             |              | ロール                       |
|     |       |             |              |                           |

表 2

| 業界  | 基本ニーズ   |
|-----|---|
| 電気  | 耐プラズマ性、耐酸性、耐アルカリ性、耐アミン性、耐オゾン性、耐ガス性、耐薬品性、クリーン性、耐熱性 |
| 輸送機 | 耐熱性、耐アミン性   |
|     | 耐熱性、耐アミン性   |
|     | 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性                                    |
|     | 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性                                    |
|     | 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性                                    |
|     | 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性                                    |
| 化学  | 耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性                                     |
|     | 耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性                                     |
|     | クリーン性   |
| 機械  | 耐薬品性  |
|     | 耐薬品性  |
|     | 耐溶剤性  |
|     | 耐溶剤性  |
| 食品  | 耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性                                     |
| 金属  | 耐熱性、耐酸性   |

表 3

| 業界  | 具体名称                        |
|-----|-----------------------------|
| 電気  | 該当製品装置のゲートバルブのＯリング、シール材     |
|     | 該当製品装置のクォーツウィンドウのＯリング、シール材  |
|     | 該当製品装置のチャンバーのＯリング、シール材      |
|     | 該当製品装置のゲートのＯリング、シール材        |
|     | 該当製品装置のベルジャーのＯリング、シール材      |
|     | 該当製品装置のカップリングのＯリング、シール材     |
|     | 該当製品装置のポンプのＯリング、シール材        |
|     | 該当製品装置の半導体用ガス制御装置のＯリング、シール材 |
|     | レジスト現像液、剥離液用のＯリング、シール材      |
|     | ウェハー洗浄液用のＯリング、シール材          |
|     | 該当製造装置のポンプのダイヤフラム           |
|     | レジスト現像液、剥離液用のホース            |
|     | ウェハー洗浄液用のホース、チューブ           |
|     | ウェハー搬送用のロール                 |
|     | レジスト現像液槽、剥離液槽のライニング、コーティング  |
|     | ウェハー洗浄液槽のライニング、コーティング       |
|     | ウェットエッチング槽のライニング、コーティング     |
| 輸送機 | エンジンヘッドガスケット                |
|     | メタルガスケット                    |
|     | クランクシャフトシール                 |
|     | カムシャフトシール                   |
|     | バルブステムシール                   |
|     | マニホールドパッキン                  |
|     | オイルホース                      |
|     | A T Fホース                    |
|     | インジェクターＯリング                 |
|     | インジェクターパッキン                 |
| 機械  | 燃料ポンプＯリング、ダイヤフラム            |
|     | 燃料ホース                       |
|     | 現像ロール                       |
|     | 現像ロール                       |
|     | グラビアロール                     |
|     | ガイドロール                      |
|     | 磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール        |
|     | 磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール         |
|     | 各種コーティングロール                 |

とくに具体的には、次のような半導体製造装置に組み込んで用いることができる。

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッシング装置

(2) 洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置

UV/O<sub>3</sub>洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

プラズマ洗浄装置

ガスエッチング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

超臨界抽出洗浄装置

(3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパー

## (4) 研磨装置

CMP装置

## (5) 成膜装置

CVD装置

スパッタリング装置

## (6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

本発明の成形品は、とくに、 $\text{NF}_3$ プラズマ処理、 $\text{O}_2$ プラズマ処理、フッ素プラズマ処理などのプラズマ処理が行なわれる装置、たとえば、CVD装置、プラズマエッチング装置、反応性イオンエッチング装置、アッシング装置またはエキシマレーザー露光機のシール材として優れた性能を発揮する。

以下に実施例および比較例をあげて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されることを意味するものではない。

## 参考例1（フッ化カーボンの製造方法）

モネル製箱型反応器にアセチレンブラック（電気化学工業（株）製、数平均粒子径： $0.04\mu\text{m}$ ） $200\text{g}$ を均一にしきつめ、チッ素ガスを流しながら、 $400^\circ\text{C}$ に加熱し、フッ素ガス $400\text{ml}/\text{min}$ およびチッ素ガス $3600\text{ml}/\text{min}$ を10時間流して反応させ、反応後ただちに反応器内をチッ素ガスで置換し、チッ素ガスを流しながら室温まで冷却し反応物を取り出した。 $\text{F}/\text{C}$ が、1.0であるポリカーボンモノフルオリドを得た。

## 実施例1

末端にヨウ素が導入されたテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（67モル％／33モル％）コポリマー、パーヘキ

サ 2. 5 B (日本油脂 (株) 製)、トリアリルイソシアヌレート (T A I C) (日本化成 (株) 製) およびフィラー参考例 1 で得られたポリカーボンモノフルオリドを、重量比 1 0 0 / 1 / 2 / 1 5 で混合し、オープンロールにて混練して架橋可能なフッ素系エラストマー組成物を得た。

得られたフッ素系エラストマー組成物について、1 6 0 °C で、1 0 分間かけて架橋反応を行なったのち、さらに、1 8 0 °C のエアオープン中で 4 時間かけてオープン架橋し、A S 5 6 8 - 2 1 4 サイズの成形品を得た。

得られた成形品に対して、以下の条件下でプラズマ照射処理を施し、照射前後の重量を測定して重量変化を調べた。結果を表 4 に示す。

#### ①高濃度 F ラジカルクリーニング耐性試験

使用プラズマ照射装置：

アストロンフッ素原子ジェネレーター (アステックス (A S T E X) 社製)

S i O<sub>2</sub> のエッチング速度：N F<sub>3</sub> / A r 5 0 0 S S C M、圧力 5 T o r r、温度 1 0 0 °C における S i O<sub>2</sub> のエッチング速度が 1 5 9 0 Å / 分。

照射条件：

N F<sub>3</sub> / A r : 1 S L M / 1 S M L

圧力：5 T o r r

照射温度：2 0 0 °C

照射時間：2 時間

重量測定：

シャルトリウス (S a r t o r i u s) ・G M B H (株) 製の電子分析天秤 2 0 0 6 M P E を使用し、0 . 0 1 m g まで測定し 0 . 0 1 m g の桁を四捨五入する。

サンプルは 1 種類につき 3 個使用し、重量減少率の平均値を算出した。

## ②高密度 $O_2$ プラズマ耐性試験

使用プラズマ照射装置：

ICP 高密度プラズマ装置（サムコインターナショナル社製）

照射条件：

$O_2$ ：16 SCCM

圧力：20 mTorr

出力：800 W

照射時間：30分

## ③高密度 $CF_4$ プラズマ耐性試験

使用プラズマ照射装置：

ICP 高密度プラズマ装置（サムコインターナショナル社製）

照射条件：

$CF_4$ ：16 SCCM

圧力：20 mTorr

出力：800 W

照射時間：30分

## 実施例 2

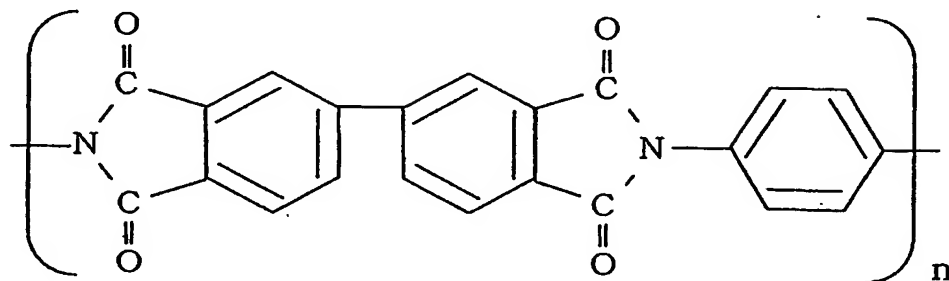
実施例 1 のポリカーボンモノフルオリドを、あらかじめ  $350^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱処理した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

## 実施例 3

末端にヨウ素が導入されたテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（67モル％／33モル％）コポリマー、パーヘキサ 2,5B（日本油脂（株）製）、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）（日本化成（株）製）、フィラーとしてポリカーボンモノフルオリド（あらかじめ、 $350^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱処理を実施）および下記の構造を有するリン片状の樹脂（比表面積  $2\text{ m}^2/\text{g}$ ）を、重量比 100／1／2／



10/5で混合した以外は、実施例1と同様に実施した。



#### 実施例 4

実施例3において、樹脂フィラーの代わりにシリカ（キャボット社製、キャボシルM-7D：平均粒子径0.02  $\mu\text{m}$ ）を使用した以外は、実施例3と同様に実施した。

#### 比較例 1

ポリカーボンモノフルオリドを $\theta$ -アルミナ（住友化学工業（株）社製AKP-G008）に変更した以外は、実施例1と同様に実施した。

#### 比較例 2

ポリカーボンモノフルオリドを、実施例3に示した構造を有する樹脂に変更した以外は、実施例1と同様に実施した。

#### 比較例 3

ポリカーボンモノフルオリドをシリカ（キャボット社製、キャボシルM-7D：平均粒子径0.02  $\mu\text{m}$ ）に変更した以外は、実施例1と同様に実施した。

#### 比較例 4

ポリカーボンモノフルオリドをカーボンブラック（Cancarb社製N-990）に変更した以外は、実施例1と同様に実施した。

表 4

|       | プラズマ照射後の重量減少率 (重量%) |                     |                      |
|-------|---------------------|---------------------|----------------------|
|       | 高濃度Fラジカル            | O <sub>2</sub> プラズマ | CF <sub>4</sub> プラズマ |
| 実施例 1 | 0.23                | 1.56                | 1.88                 |
| 実施例 2 | 0.21                | 1.35                | 1.69                 |
| 実施例 3 | 0.22                | 1.69                | 2.28                 |
| 実施例 4 | 0.23                | 1.55                | 2.88                 |
| 比較例 1 | 6.89                | 0.92                | 1.08                 |
| 比較例 2 | 0.23                | 2.59                | 2.88                 |
| 比較例 3 | 0.52                | 1.68                | 4.95                 |
| 比較例 4 | 0.27                | 3.63                | 2.88                 |

表4から明らかなように、充填材としてアルミナを含有する組成物（比較例1）では、高濃度Fラジカル照射により、また、樹脂フィラーのみを含有する組成物（比較例2）では、O<sub>2</sub>プラズマ照射により、また、シリカフィラーのみを含有する組成物（比較例3）では、フッ素プラズマ照射により、また、カーボンブラックを含有する組成物（比較例4）では、O<sub>2</sub>プラズマ照射により、重量が大きく減少している。これらに対して、本発明の架橋性エラストマー組成物では、高濃度Fラジカル照射、O<sub>2</sub>プラズマ、フッ素プラズマのいずれにおいても極めて重量減少が小さく、優れたプラズマ耐性を有することが分かる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、高濃度Fラジカル照射、O<sub>2</sub>プラズマ照射、フッ素プラズマ照射のいずれにおいても重量変化が小さい架橋性エラストマー組成物を得ることができる。したがって、本発明の架橋性エラストマー組成物は、極めて多種多様なプラズマ処理が行なわれる半導体製造装置における封止のためのシール材などの成形品として、利用されることができる。

## 請求の範囲

1. 架橋性エラストマーおよびフッ化カーボンフィラーを含有するプラズマプロセス用架橋性エラストマー組成物。
2. さらに、無機ケイ素化合物フィラーおよび／または主鎖に熱的および化学的に安定な芳香族環を有する合成高分子からなるフィラーを含有する請求の範囲第1項記載の架橋性エラストマー組成物。
3. 主鎖に熱的および化学的に安定な芳香族環を有する合成高分子が、主鎖中にアミド結合またはイミド結合を有する合成高分子である請求の範囲第2項記載の架橋性エラストマー組成物。
4. 無機ケイ素化合物フィラーの平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第2項記載の架橋性エラストマー組成物。
5. 主鎖に熱的および化学的に安定な芳香族環を有する合成高分子からなるフィラーの比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上である請求の範囲第2項記載の架橋性エラストマー組成物。
6. フッ化カーボンフィラーが、あらかじめ $300\sim 550^\circ\text{C}$ で加熱処理されたものである請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載の架橋性エラストマー組成物。
7. 架橋性エラストマーが、パーフルオロエラストマーである請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項または第6項記載の架橋性エラストマー組成物。
8. 請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項または第7項記載の架橋性エラストマー組成物からなるプラズマプロセス用成形品。
9. 請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項または第7項記載の架橋性エラストマー組成物からなるプラズマプロセス用シール材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

P/JP2004/000049

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K3/16, 3/34, 9/00, C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10, C08J5/00-5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | JP 8-512355 A (Greene, Tweed of Delaware Inc.),<br>24 December, 1996 (24.12.96),<br>Claims; page 7, line 7 to page 8, line 3;<br>page 12, lines 3 to 18; page 15, lines 13 to 19;<br>examples<br>& WO 95/02633 A1 | 1, 2, 4, 7-9          |
| X         | JP 62-169845 A (Asahi Chemical Industry Co.,<br>Ltd.),<br>27 July, 1987 (27.07.87),<br>Claims; page 1, lower left column, line 11 to<br>page 2, lower left column, line 9; examples<br>(Family: none)             | 1, 2, 4, 7-9          |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 April, 2004 (12.04.04)Date of mailing of the international search report  
27 April, 2004 (27.04.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000049

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 2000-309704 A (Daikin Industries, Ltd.),<br>07 November, 2000 (07.11.00),<br>Claims; Par. Nos. [0005] to [0018]<br>& EP 1182230 A1 & WO 00/64980 A1 | 3, 5                  |
| Y         | JP 7-149448 A (Daikin Industries, Ltd.),<br>13 June, 1995 (13.06.95),<br>Par. No. [0038]<br>& EP 672710 A1 & WO 95/09887 A1                            | 6                     |
| Y         | JP 6-256008 A (Daikin Industries, Ltd.),<br>13 September, 1994 (13.09.94),<br>Claims<br>& EP 621236 A1   | 6                     |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K3/16, 3/34, 9/00, C09K3/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10  
C08J5/00-5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X               | JP 8-512355 A (グリーン, トウィード オブ デラ<br>ウェア インコーポレイテッド) 1996. 12. 24, 特許請求<br>の範囲, 第7頁第7行-第8頁3行, 第12頁第3-18行, 第1<br>5頁第13-19行, 実施例 & WO 95/02633 A1 | 1, 2, 4,<br>7-9  |
| X               | JP 62-169845 A (旭化成工業株式会社) 1987.<br>07. 27, 特許請求の範囲, 第1頁左下欄第11行-第2頁左下<br>欄第9行, 実施例 (ファミリーなし)   | 1, 2, 4,<br>7-9  |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 04. 04

国際調査報告の発送日

27. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4 J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y               | JP 2000-309704 A (ダイキン工業株式会社)<br>2000. 11. 07, 特許請求の範囲, 段落【0005】 -<br>【0018】 & EP 1182230 A1 &<br>WO 00/64980 A1 | 3, 5             |
| Y               | JP 7-149448 A (ダイキン工業株式会社) 1995.<br>06. 13, 段落【0038】 & EP 672710 A1<br>& WO 95/09887 A1                          | 6                |
| Y               | JP 6-256008 A (ダイキン工業株式会社) 1994.<br>09. 13, 特許請求の範囲 & EP 621236 A1   | 6                |